



Title	純水および凍結した高分子-水系の誘電緩和
Author(s)	樋口, 将馬; 佐々木, 海渡; 喜多, 理王 他
Citation	低温科学, 84, 19-27
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99014
Type	departmental bulletin paper
File Information	03_p019-027_LT84.pdf



純水および凍結した高分子 - 水系の誘電緩和

樋口 将馬^{1,3)}, 佐々木 海渡^{2,3)}, 喜多 理王^{2,3)}, 八木原 晋^{2,4)}, 新屋敷 直木^{2,3)}

2025 年 8 月 31 日受付, 2025 年 11 月 21 日受理

我々は、純水から形成した氷や凍結したgelatin, poly (vinylpyrrolidone) (PVP), bovine serum albumin (BSA), poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) の水混合系に対し、誘電分光法を用いた研究を行ってきた。純水から形成された氷の誘電緩和時間は試料の調製方法によって変化することを示した。凍結した高分子-水系では不凍溶液相と氷相を含み、不凍水、高分子、氷の、主に3種類の緩和が観測される。この3種類の緩和は高分子の種類や濃度によって変化する。本稿では、観測された3種類の誘電緩和の特徴とその解釈について解説する。

Dielectric Relaxation of Pure Water Ice and Partially Crystallized Polymer-Water Mixtures

Shoma Higuchi^{1,3)}, Kaito Sasaki^{2,3)}, Rio Kita^{2,3)}, Shin Yagihara^{2,4)}, and Naoki Shinyashiki^{2,3)}

We have investigated ice formed from pure water and partially crystallized polymer-water mixtures of gelatin, poly(vinylpyrrolidone) (PVP), bovine serum albumin (BSA), and poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) using dielectric spectroscopy. The dielectric relaxation time of ice formed from pure water has been found to vary depending on the preparation method of ice. In partially crystallized polymer-water mixtures, the dielectric relaxation time of ice significantly changes depending on the type and concentration of polymers. In this article, we review and discuss the characteristics of dielectric relaxation in pure ice and partially crystallized polymer-water mixtures, focusing on the factors that govern these behaviors.

キーワード：水、氷、不凍水、高分子-水系、誘電緩和

Water, Ice, Uncrystallized water, Polymer-water Mixtures, Dielectric relaxation.

1. はじめに

一般に、常圧下において水溶液を結晶化させると、六方晶のhexagonal Ice (氷 I_h)、立方晶のcubic ice (氷 I_c)、氷

I_h と氷 I_c が積層不整を起こしたstacking disordered ice (氷 I_{sd}) が形成される。この氷結晶構造は溶質の種類や濃度、さらには冷却速度によって変化することが明らかになっている。高圧力下で形成される氷は多様な結晶構造が知ら

連絡先

新屋敷 直木

東海大学理学部物理学科

〒259-1592 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

Tel: 0463-63-4210

Email: ns@tokai.ac.jp

1) 東海大学大学院総合理工学研究科

Graduate School of Science and Technology, Tokai University, Kanagawa, Japan

2) 東海大学理学部物理学科

Department of Physics, School of Science, Tokai University, Kanagawa, Japan

3) 東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター

Micro/Nano Technology Center, Tokai University, Kanagawa, Japan

4) 水構造解析室

Water Structures Analysis Laboratory, Kanagawa, Japan

れているが、本稿では常圧で観測された氷のみを扱う。

分子運動を観測する手法は核磁気共鳴法 (Jin et al. 2025) や、動的粘弾性測定 (Kulik and Boiko 2018)、中性子散乱法 (Langel 2023)、光散乱法 (Knysh et al. 2023) など様々なものがある。誘電分光法 (Kremer and Schönhals, 2003; Woodward, 2021) はその中でも群を抜いて最も観測時間窓が広いことが特徴であり、メガ秒からピコ秒のおよそ18桁の時間域をカバーするため、固体から液体までを複素誘電率という1つの物理量として観測可能な手法である。

物質に電場を印加すると分極が誘起される。この分極は主に、電子分極や原子分極のような短い時間で起こる瞬时分極と呼ばれる分極、電気的な極性を持つ物質の双極子モーメントの配向による配向分極 (双極子分極とも呼ばれる) などがある。一般に、誘電分光測定では、配向分極を観測し、以下に示す複素誘電率の周波数 (f) 依存性を得る。

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - j\varepsilon''(f) \quad (1)$$

j は $j^2 = -1$ の虚数単位である。実数部 (ε') は分極によって蓄えられた電荷によるエネルギーに比例する量であり、比誘電率である。一方、虚数部 (ε'') は分極によって熱として失われるエネルギーに対応する量であり、誘電損失と呼ばれる。複素誘電率の周波数依存性を測定すると、分極が印加電場に追従できなくなる周波数域で誘電緩和が観測される。Figure 1にDebye緩和の複素誘電率の周波数依存性を示す。誘電緩和は複素誘電率の実数部が周波数の増加と共に小さくなり、虚数部ではピークが観測される。このピークの周波数 (f_{peak}) が分子運動の緩和時間 (τ) に対応する。実数部で観測される緩和による誘電率の変化量が緩和強度 ($\Delta\varepsilon$) であり、緩和に寄与する分子の数密度や双極子モーメントの大きさと双極子の配向相関および温度 (T) によって決まる。

純水から形成した氷の誘電緩和は多くの研究が行われてきた (Auty and Cole, 1952; Bilgram and Granicher, 1974; Bjerrum, 1952; Gough and Davidson, 1970; Johari and Jones, 1978; Johari and Whalley, 1981; Kawada, 1978; Khamzin and Nasybullin, 2018; Khamzin et al., 2021; Khamzin and Nigmatullin, 2017; Murthy, 2002; Popov et al., 2017; Popov et al., 2015; Sasaki et al., 2016; Würz and Cole, 1969)。一方、凍結した水溶液の誘電緩和の研究は少ない。水溶液が凍結すると、氷の結晶化によって不凍溶液相と氷の相の二相に分離する。不凍溶液相では凍結前と比べ溶質濃度が高くなる。これを凍結濃縮と呼ぶ。この相分離は水溶液を不

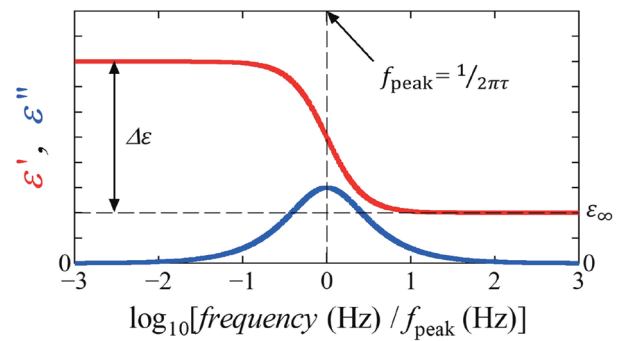


図1：デバイ緩和における複素誘電率の周波数依存性。線の色は実数部(赤)および虚数部(青)を示す。

Figure 1: Frequency dependences of the complex permittivity for Debye relaxation. The line colors indicate the real part (red) and imaginary part (blue).

均一にし、誘電スペクトルが多数の緩和を含むため複雑であり、その評価を困難にする。さらに、氷の緩和時間は、試料の調製方法によって変化する。そのため、以下で説明するが、冷却条件により氷の緩和は変化する。これらが、部分的に凍結する水溶液の誘電緩和の研究が少ない理由であると考えられる。

本稿ではまず初めに、筆者らが取り組んできた純水から形成した氷の誘電緩和について解説する。次に、凍結した高分子-水系で観測された様々な誘電緩和について解説する。本稿では、合成高分子であるpoly(vinylpyrrolidone) (PVP), poly(vinyl methyl ether) (PVME), poly(ethyleneimine) (PEI), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) マイクロゲルのほか、球状タンパク質であるbovine serum albumin (BSA)、変性したタンパク質であるgelatinと水の混合系も総称として高分子-水系と呼ぶ。

2. 純水から形成された氷の誘電緩和

氷は結晶中の水分子の酸素の位置は固定されているが水素の位置が無秩序で固定されていないため、水分子の配向による誘電緩和が観測される。氷の誘電緩和は古くから実験と理論の両方で研究の対象とされてきたが、頻繁に引用される観測例はAutyらの文献(Auty and Cole 1952)と、Johariらの文献(Johari and Whalley 1981)である。Figure 2にAutyとJohariの文献で示された氷の誘電緩和時間の対数の温度の逆数に対するプロット (アレニウスプロット) を示す。Autyらが観測した氷の緩和の緩和時間は、活性化エネルギー (E_a) がおよそ50 kJ/molのArrhenius型の温度依存性を示した。本稿では緩和時間の温度依存性が温度域

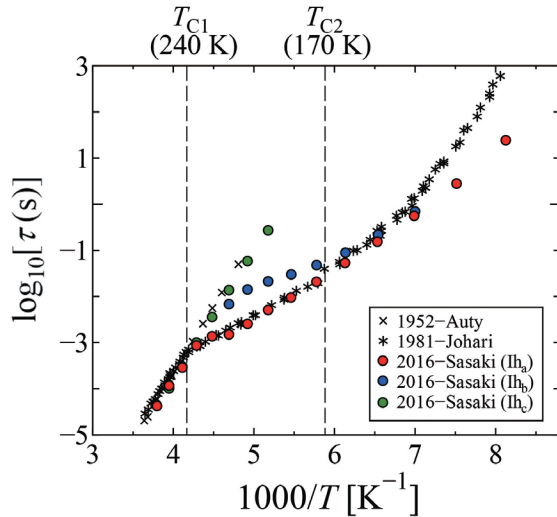


図2：Sasakiによるice-Ih_a（赤丸）、Ih_b（青丸）、Ih_c（緑丸）、Autyのice（黒十字）、およびJohariのice（黒星）について得られた緩和時間(τ)の温度(T)依存性。データはSasaki et al. (2016a), Auty and Cole (1952), およびJohari and Whalley (1981) から引用した。

Figure 2: Temperature (T) dependences of the relaxation time (τ) for Sasaki ice-Ih_a (red circles), Ih_b (blue circles), and Ih_c (green circles), Auty ice (black crosses), and Johari ice (black stars) are plotted together. The data were taken from Sasaki et al. (2016a), Auty and Cole (1952), and Johari and Whalley (1981).

によって変化しない氷の緩和時間の温度依存性をAuty型と呼ぶ。一方、Johariらが観測した氷の緩和は3つの温度域によって緩和時間の温度依存性が異なる特徴を示した。Johariらが観測した氷の緩和時間は240 K(T_{C1})以上の高温域ではAutyらの結果とよく一致するが、240 K $>$ T $>$ 170 Kでは緩和時間の温度依存性が小さく E_a が約20 kJ/molである。さらにおよそ170 K (T_{C2}) 以下の温度域では温度の低下とともに緩和時間の温度依存性が徐々に大きくなる。本稿ではこのような氷の緩和の緩和時間の温度依存性をJohari型と呼ぶ。

Sasakiらは、様々な方法で氷を調製し、氷の緩和時間の多様性の原因を調べた (Sasaki et al. 2016a)。試料として用いた水は、蒸留後イオン交換樹脂と活性炭フィルターにより処理し、1 kPaの真空化で気泡が生成されなくなるまで1 h攪拌して脱気した比抵抗18.2 M $\Omega \cdot$ cmの純水である。この水を電極に入れ、5 K/minで298 Kから113 Kまで冷却することで得られた氷をIce Ih_aとした。一方、265 Kの環境試験器中でビーカーに入れた水を攪拌せず結晶化させた氷をIce Ih_bとした。また、265 Kの環境試験器中でビーカーに入れた水をマグネティックスターラーで攪拌させながらゆっくりと結晶化させて得た氷をIce Ih_cとした。これらの氷の誘電緩和のピーク周波数から求めた緩和時間

をFigure 2に示す。Ice Ih_aとIh_bはJohari型、Ice Ih_cはAuty型の氷の緩和時間の温度依存性を示した。Ice Ih_a、Ih_b、Ih_cの3種の氷が調製された状況から、それぞれの氷の緩和時間の温度依存性の違いは、結晶構造中に残り残された不純物量に起因すると考えた (Sasaki et al. 2016a)。Ice Ih_aやIh_bでは急速な結晶化によって結晶構造中に不純物が取り込まれ、その不純物を要因とする格子欠陥がJohari型の温度依存性をもたらしたと解釈された。一方で、Ice Ih_cの攪拌を伴うゆっくりとした結晶化では、不純物が排除されたことで、Auty型の温度依存性を示すと解釈された (Sasaki et al. 2016a)。

氷の誘電緩和時間の温度依存性が温度域により異なるメカニズムは氷の水素結合の二種類の欠陥を用いて説明されている。水素結合欠陥の一つはL-, D-defectやBjerrum defect (Bjerrum 1952) と呼ばれる。これは、氷結晶中の隣接した二つの水分子に注目した際、酸素-酸素間に二個の水素が位置する (D-defect)、あるいは水素が存在しない (L-defect) 欠陥であり、欠陥の拡散にともなう氷の水素結合ネットワークの組み換えが誘電緩和として観測されるという考えである。もう一つは不純物やイオンによる欠陥である。Johariらによる説明 (Johari and Whalley 1981) では、240 K以上の高温域 ($T > T_{C1}$) ではL-D-defectが支配的で、170 - 240 Kの中温域 ($T_{C1} > T > T_{C2}$) では不純物による欠陥が支配的となる。さらに170 K以下の低温域 ($T < T_{C2}$) では、不純物による欠陥が減少することで再度L-D-defectを生成するためのエネルギーが寄与し、活性化エネルギーが増加する考えた。他方、Bilgramら (Bilgram and Granicher 1974) およびPopovら (Popov et al. 2015) の説明によると、中温域の氷の緩和時間の温度依存性は、不純物の混入による格子欠陥ではなく、プロトトンネリングによるOH⁻とH₃O⁺の生成消滅による説明も試みられている。Khamzinらのtrap-controlled proton transport model (Khamzin et al. 2021) では、氷の誘電緩和時間が3つの異なる温度領域で異なる緩和メカニズムによって支配される理由を説明している。このモデルによれば、高温域では配向欠陥 (orientational defects)、中温域ではイオン欠陥 (ionic defects)、低温域ではイオン欠陥が配向欠陥にトラップ (trap) される現象が、それぞれの温度域による氷の緩和時間を決定する原因となることが示された。

3. 凍結した高分子-水系の誘電緩和

凍結していない高分子-水系では、高分子もしくは水と高分子の協同運動による α 緩和、液体状態の水の局所的

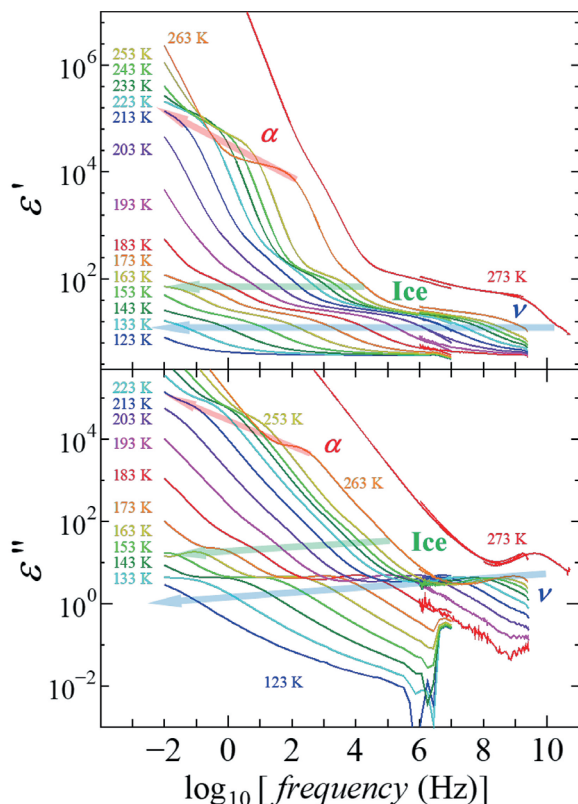


図3：123 Kから273 Kの温度範囲において10 K間隔で測定した40 wt.%ゼラチン-水系の誘電スペクトルの実数部 (ϵ') および虚数部 (ϵ'')。データはSasaki et al. (2014)から引用した。

Figure 3: Real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the dielectric spectra of the 40 wt.% gelatin-water mixture suspension at intervals of 10 K between 123 K and 273 K. The data were taken from Sasaki et al. (2014).

な分子運動による ν 緩和が観測される (Cerveny et al. 2008; Shinyashiki et al. 2007a)。低分子量物質の水溶液では室温付近では1つの緩和が観測され、温度低下によって α 緩和と ν 緩和の分離が起こる場合もある (Grzybowska et al. 2005; Shinyashiki et al. 2007a; Yamamoto et al. 2015)。一方、高分子-水系では室温付近でも明確に α 緩和と ν 緩和がそれぞれ観測される場合もある (Fujii et al. 2020; Hussan et al. 2025; Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2016b; Shinyashiki et al. 1994; Takatsuka et al. 2024)。

我々はこれまでにgelatin, PVP, PVME, PEI, PVA, BSA, PNIPAMマイクロゲルの凍結した高分子-水系の誘電緩和について研究を行ってきた (Fujii et al. 2020; Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017; Shinyashiki et al. 1994; Shinyashiki et al. 2007b; Shinyashiki et al. 2009; Vijayakumar et al. 2023; Yasuda et al. 2017)。273 K以下で高分子-水系が凍結すると、 α 緩和、 ν 緩和、氷の分子運動に起因する緩和の主に3種類の緩和が観測された。PVME, PEI, PVAの高分子-水系で

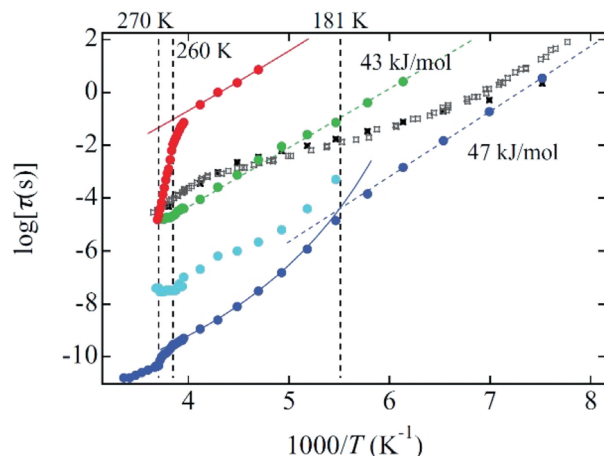


図4：40 wt.%ゼラチン-水系における緩和時間 (τ) の温度 (T) 依存性。 α 緩和 (赤丸)、 ν 緩和 (青丸)、および氷の緩和 (緑丸) を示す。本図は、Sasaki et al. (2014) のFigure 4より、AIP Publishingの許可を得て転載したものである。

Figure 4: Temperature (T) dependence of the relaxation time (τ) for the 40 wt.% gelatin-water mixture. The relaxation processes of α (red circles), ν (blue circles), and ice (green circles) are shown. Reprinted from Figure 4 of Sasaki et al. (2014) with the permission of AIP Publishing.

は ν 緩和のみを観測対象とし、その特徴を比較した。一方、gelatin, PVP, BSA, PNIPAMマイクロゲルでは、 α 緩和、 ν 緩和、氷の緩和を観測した。Figure 3にその一例として40 wt.% gelatin-水系における123 Kから273 Kの様々な温度の誘電率の実数部および虚数部の周波数依存性を示す。凍結温度では、 α 緩和は ν 緩和や氷の緩和よりも低周波側の数Hz-数kHz域、氷の緩和は α 緩和の高周波側で ν 緩和の低周波側の数kHz域、 ν 緩和は-GHz域で観測される。これらの緩和は、温度の低下とともに低周波側にシフトする。 α 緩和と ν 緩和は凍結した高分子-水系の不凍溶液相で起こり、氷の緩和は氷の相で起こる。そのため、凍結温度で多くの水が結晶化し急激な凍結濃縮が起こると、 α 緩和と ν 緩和は凍結温度で急激に低周波側にシフトする (Shinyashiki et al. 2007b)。

Figure 4に40 wt.% gelatin-水系の緩和時間の温度依存性を示す。Figure 3で示した複素誘電率を緩和関数の重ね合わせによるカーブフィットで再現するためには、 α 緩和、 ν 緩和、氷の緩和のほかにもうひとつFigure 4内の水色の緩和を過程する必要があったが、緩和強度が小さいため本稿では無視する。

以下では、我々が過去に報告した様々な高分子-水系で観測された3種類の誘電緩和についてそれぞれの特徴を踏まえて解説する。

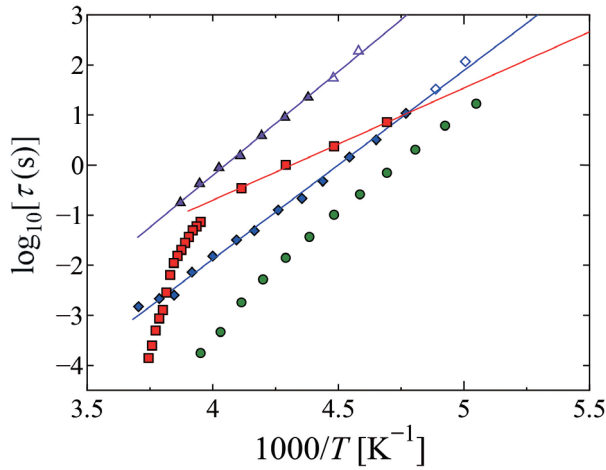


図5：20 wt.% BSA, 40 wt.% ゼラチン, 40 wt.% PVP, および 10 wt.% PNIPAM マイクロゲルの高分子-水系における α 緩和の緩和時間 (τ) の温度 (T) 依存性. 塗りつぶし記号は実数部のステップまたは虚数部のピークが観測された緩和, 白抜き記号は観測されなかったもののスペクトル再現に必要であった緩和を表す. データは Shinyashiki et al. (2009), Sasaki et al. (2014), Fujii et al. (2020), および Vijayakumar et al. (2023) から引用した.

Figure 5: Temperature (T) dependence of the relaxation time (τ) of α processes for 20 wt.% BSA (blue diamonds), 40 wt.% gelatin (red squares), 40 wt.% PVP (green circles), and 10 wt.% PNIPAM microgel (purple triangles). The filled symbols indicate that the relaxations with steps in the real part or the peak in the imaginary part were observed. The open symbols indicate the relaxations for which a step or a peak was not observed, but these were necessary to reproduce the spectrum. The data were taken from Shinyashiki et al. (2009), Sasaki et al. (2014), Fujii et al. (2020), and Vijayakumar et al. (2023).

3.1 水和した溶質による α 緩和

高分子の双極子モーメントから推測される緩和強度は大きくても数十程度である. しかし, Figure 3に示すように, 凍結した高分子-水系で観測される α 緩和の緩和強度は, $10^2 \sim 10^5$ と非常に大きい. そのため, 凍結した高分子-水系の α 緩和が高分子のみ, あるいは高分子と水の分子運動のみに起因するとは考えにくい (Fujii et al. 2020; Vijayakumar et al. 2023). 凍結した高分子-水系では氷相と不凍溶液相が混在している. 特に高分子濃度が低い場合, 凍結した高分子-水系中の空間の大部分は氷相が占めており, その氷相の中に不凍溶液相が分散している. したがって, 小さな不凍溶液相では界面分極が発生し, α 緩和の緩和強度に寄与したと考えた (Fujii et al. 2020).

Figure 5に凍結したBSA, gelatin, PVP, PNIPAMマイクロゲルの高分子-水系で観測された α 緩和のアレニウスプロットを示す. 凍結したBSA (Shinyashiki et al. 2009) と PNIPAMマイクロゲル (Vijayakumar et al. 2023) の高分子-水系で観測された α 緩和の緩和時間は直線的に変化した. 一方, 凍結したgelatin (Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017)と

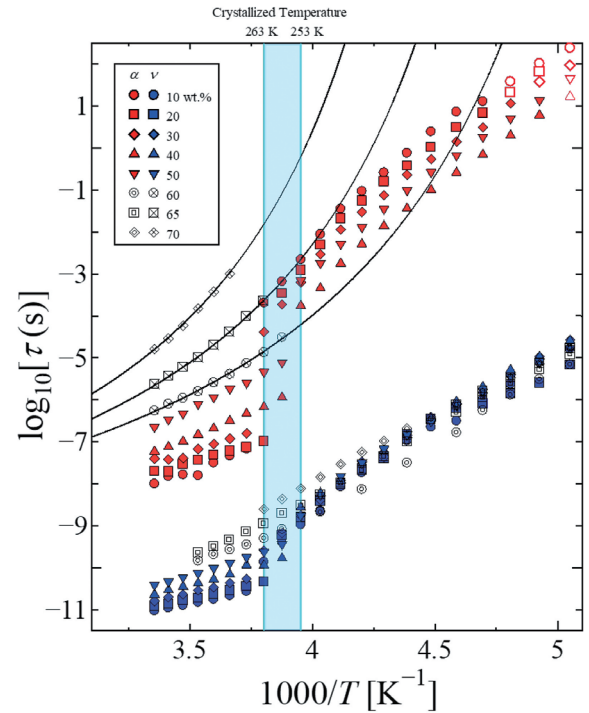


図6：様々なPVP濃度のPVP-水系における緩和時間 (τ) の温度 (T) 依存性. 10 wt.% (丸), 20 wt.% (四角), 30 wt.% (ひし形), 40 wt.% (三角), および 50 wt.% (逆三角) の PVP-水系のデータを示す. 記号の色は, α 緩和 (赤) および ν 緩和 (青) を表す. 10, 20, 30, 40, 50 wt.% の PVP-水系の凍結温度はそれぞれ 263, 258, 263, 253, 253 K であり, 水色の帯で示している. 塗りつぶし記号は, 実数部におけるステップ変化または虚数部におけるピークが観測された緩和を示し, 白抜きの記号は, 明確には観測されなかったものの, 実験的に得られた誘電率スペクトルを再現するために必要であった緩和を示す. データは Fujii et al. (2020) から引用した. また, Sasaki et al. (2016b) から得た凍結していない PVP-水系における PVP 濃度 60 wt.% (α : 丸中に×印, ν : 二重丸), 65 wt.% (α : 四角中に×印, ν : 二重四角), 70 wt.% (α : ひし形中に×印, ν : 二重ひし形) の τ 値も併せて示す. 黒い実線は, 60, 65, 70 wt.% の PVP-水系における α 緩和に対して VF 式により決定したフィッティング曲線である.

Figure 6: Temperature (T) dependence of the relaxation time (τ) for PVP-water mixtures with various PVP concentration. The data of 10 wt.% (circles), 20 wt.% (squares), 30 wt.% (diamonds), 40 wt.% (triangles), and 50 wt.% (inverted triangles) PVP-water mixtures. The symbol colors indicate the processes of α (red) and ν (blue). The crystallized temperatures for the 10, 20, 30, 40, and 50 wt.% PVP-water mixtures are 263, 258, 263, 253, and 253 K, respectively, as shown in the light blue band. The filled symbols indicate that the relaxations with steps in the real part or the peak in the imaginary part were observed. The open symbols indicate the processes that were not definitively observed but were necessary for reproducing the experimentally observed dielectric permittivity. The data were taken from Fujii et al. (2020). The τ -values for non-crystallized PVP-water mixtures obtained from Sasaki et al. (2016b) with PVP concentrations of 60 (α : cross in circles, ν : double circles), 65 (α : cross in squares, ν : double squares), and 70 (α : cross in diamonds, ν : double diamonds) wt.% are also plotted. The black curves were determined by the VF equation for the α process in 60, 65, and 70 wt.% PVP-water mixtures.

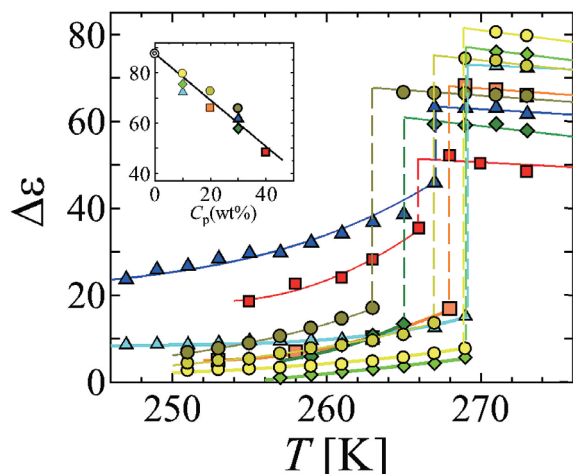


図7: 20 wt.% (橙色四角) および40 wt.% (赤色四角) のPVP, 10 wt.% (水色三角) および30 wt.% (青色三角) のPEI, 10 wt.% (黄緑色ひし形) および30 wt.% (濃緑色ひし形) のPVME, ならびに 10 wt.% (黄色丸), 20 wt.% (金色丸), 30 wt.% (黄緑色丸) のPVAからなる高分子-水混合物における α 緩和の誘電緩和強度($\Delta\epsilon$)の温度(T)依存性. 縦線は凍結温度を示している. その他の線は, 凍結温度より高温側および低温側のデータに対して, それぞれ最小二乗法により求めたものである. 挿入図は, 0 °C における $\Delta\epsilon$ の高分子濃度 [C_p (wt.%)] 依存性を示す. 二重丸はBuchner et al. (1999) から引用した 0.2 °C における純水のデータを表す. 実線は最小二乗法により求めた直線である. 本図はShinyashiki et al. (2007b) のFigure 4をAmerican Chemical Societyの許可を得て改変および転載したものである.

Figure 7: Temperature (T) dependences of the dielectric relaxation strength ($\Delta\epsilon$) of ν process for the polymer-water mixtures with 20 (orange squares) and 40 wt.% (red squares) PVP, 10 (aqua triangles) and 30 wt.% (blue triangles) PEI, 10 (bright green diamonds) and 30 wt.% (dark green diamonds) PVME, and 10 (yellow circles), 20 (gold circles), and 30 wt.% (yellow green circles) PVA. The vertical lines were drawn at crystallized temperatures. The other lines were drawn by the least-squares method for the plots above and those below crystallized temperatures, separately. The inset shows the plots of $\Delta\epsilon$ against polymer concentration [C_p (wt.%)] at 0 °C. The double circle represents pure water at 0.2 °C taken from (Buchner et al. 1999). The straight line was drawn by the least-squares method. Adapted with permission from Figure 4 of Shinyashiki et al. (2007b). Copyright (2007) American Chemical Society.

PVP (Fujii et al. 2020)の高分子-水系で観測された α 緩和の緩和時間は, 250 K付近を境に温度依存性が変化し, 低温側の温度依存性が小さい.

3.2 不凍水の ν 緩和

Figure 6に様々な濃度のPVP-水系で観測された α 緩和と ν 緩和のアレニウスプロットを示す. 凍結した高分子-水系で観測される α 緩和と ν 緩和の緩和時間は, 凍結しない高分子濃度の高い水溶液で観測されたものと一致する (Fujii et al. 2020). これは凍結した高分子-水系では, 凍結濃縮により不凍溶液相の高分子濃度が増加し, 凍結しない高分子濃度が高い高分子-水系と同程度の高分子濃度になった

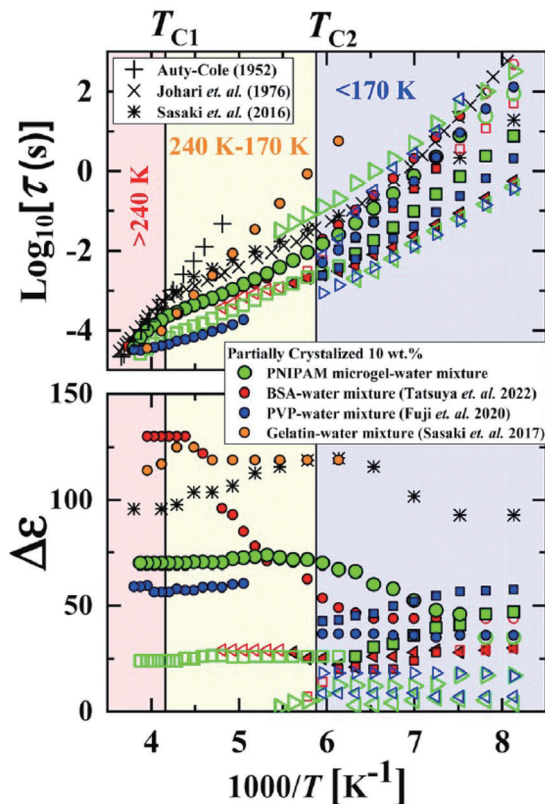


図8: 部分的に凍結した10 wt.% PNIPAM (緑), PVP (青), BSA (赤), およびゼラチン (橙) の高分子-水系における氷の緩和の緩和時間(τ)および緩和強度($\Delta\epsilon$)の温度(T)依存性. 黒色の記号は Johari 氷 (+印), Sasaki 氷 (Ih) (星印), および Auty 氷 (×印) を表す. 塗りつぶし記号は, 実数部におけるステップ変化および虚数部におけるピークが観測された緩和を示し, 白抜き記号は, ステップまたはピークは観測されなかったものの, スペクトルを再現するために必要であった緩和を示す. 本図はVijayakumar et al. (2023) のFigure 5より, CC BY-NC 3.0ライセンスの下で転載したものである.

Figure 8: Temperature (T) dependences of the relaxation time (τ) and relaxation strength ($\Delta\epsilon$) of the ice process in partially crystallized 10 wt.% PNIPAM (green), PVP (blue), BSA (red) and gelatin (orange) water mixtures. The black symbols represent Johari ice (pluses), Sasaki ice (Ih) (stars), and Auty ice (crosses). The filled symbols indicate that the relaxations with steps in the real part and a peak in the imaginary part were observed. The open symbols indicate the relaxations for which the step or the peak was not observed, but these were necessary to reproduce the spectrum. Reprinted from Figure 5 of Vijayakumar et al. (2023) licensed under CC BY-NC 3.0.

ためであると考えた.

Figure 4に示すように, ν 緩和の緩和時間は, α 緩和の緩和時間が100 ~ 1000 sとなるガラス転移温度 (T_{ga}) 以上の温度域では, 温度の低下とともに温度依存性が増加する Vogel-Fulcher-Tammann則 (Fulcher 1926; Tammann and Hesse 1926; Vogel 1921) に従うが, T_{ga} 以下の温度域ではArrhenius則に従う (Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017). この変化は, 溶質濃度が高く凍結しない様々な水溶液でも観測されており, T_{ga} 以下の温度域における ν 緩和の緩和時間のアレニ

ウスプロットから導出された活性化エネルギー (E_a) は約 50 kJ/mol である (Capaccioli et al. 2007)。

Figure 7に様々な高分子-水系で観測された ν 緩和の緩和強度の温度依存性を示す。凍結温度で高分子-水系中の一部の水が結晶化すると、 ν 緩和の緩和強度が急激に減少する。この凍結温度における ν 緩和の緩和強度の変化量は、より多くの水が結晶化するため、高分子濃度が低いほど大きい (Shinyashiki et al. 1994; Shinyashiki et al. 2007b)。また、同じ濃度であっても凍結温度以下の凍結した高分子-水系で観測される ν 緩和の緩和強度は高分子の化学構造によって異なる (Shinyashiki et al. 2007b)。凍結温度以下では温度の低下とともに水の結晶化が徐々に進行し、不凍水量が徐々に減少する。そのため、 ν 緩和の緩和強度も徐々に低下する。水の結晶化が進行しなくなる温度以下では、不凍水量が温度に依存せず ν 緩和の緩和強度は一定となる。

3.3 氷の緩和

Figure 8にgelatin, PVP, BSA, PNIPAMマイクロゲルの10 wt.%高分子-水系で観測された氷のアレニウスプロットを示す (Vijayakumar et al. 2023)。凍結した10 wt.%以上のgelatin-水系で観測された氷の緩和時間の温度依存性はAuty型を示した (Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017)。一方、凍結した1-5 wt.%の低濃度のgelatin-水系の氷の緩和時間はJohari型を示した (Yasuda et al. 2017)。BSA (Tsukahara et al. 2022), PNIPAMマイクロゲル (Vijayakumar et al. 2023)の高分子-水系で観測された氷の緩和時間の温度依存性はJohari型を示した。また、 $T > T_{C2}$ (170 K)において、凍結したPVP-水系の氷の緩和時間は他の高分子-水系で観測された氷の緩和時間よりも約1桁小さかった。

Vijayakumar らはKhamzin らのtrap-controlled proton transport model (Khamzin et al. 2021) を用い、凍結した様々な10 wt.%高分子-水系で観測された氷の緩和時間 (Figure 8) の温度依存性について以下のように解釈した (Vijayakumar et al. 2023)。凍結したBSAおよびPNIPAMマイクロゲルの高分子-水系の氷の緩和時間は、高温領域 ($T > T_{C1}$) では配向欠陥のみによって決定されるため大きな温度依存を示したと考えた。一方、中間温度領域 ($T_{C1} > T > T_{C2}$) では、配向欠陥よりもイオン欠陥が支配的となり、氷の緩和時間の温度依存性が小さくなると考えた。BSAやPNIPAMマイクロゲルの高分子-水系での氷の形成は、Johari ら (Johari and Whalley 1981) や Sasaki らが報告したIce Iha, Ihb (Sasaki et al. 2016a) の挙動に近い。BSAやPNIPAMマイクロゲルは水の中で高分子鎖が凝集しているため、水との接触が少なく、氷の結晶化速度に影響を与

えないと考えた。PVP-水系の氷の緩和時間は、 T_{C1} 以上でも $T_{C1} > T > T_{C2}$ と同様な小さな傾きを示した。これは、 T_{C1} 以上でもイオン欠陥による氷の緩和時間が配向欠陥によるものよりも小さく、イオン欠陥の特徴が表れたためと考えた。また、PVP-水系では氷の結晶化速度がはやく、イオン欠陥の原因となる不純物濃度を高めるため、氷の緩和時間が短いと考えた。 T_{C2} 以下では、BSA, PNIPAMマイクロゲル、およびPVPの高分子-水系における氷の緩和時間が1桁から4桁にわたって分布している。これは凍結した高分子-水系に含まれる氷の状態の多様性に起因し、配向欠陥の活性化エネルギーが広く分布しているためであると考えた。gelatin濃度10 wt.%以上のgelatin-水系の氷の緩和は、配向欠陥の影響が強いため、緩和時間の温度依存性が直線的で大きな傾きを示すと考えた。gelatin-水系での氷の形成は、Autyらの氷 (Auty and Cole 1952) や Sasaki らが報告したIce Ih_c (Sasaki et al. 2016a) の挙動に近いことから、gelatinによるゲルネットワークの存在が氷の結晶化速度を低下させ、不純物やイオン欠陥の少ない氷を生成したと考えた。

4. おわりに

本稿では氷の誘電緩和を中心として我々が30年以上取り組んできた純水や部分的に凍結した様々な高分子-水系を用いた研究について解説した。純水から形成された氷およびBSA, gelatin, PVP, PNIPAMマイクロゲルの高分子-水系で得られた結果をまとめると、氷の誘電緩和は結晶成長の過程を大きく反映した緩和時間の温度依存性を示すことが明らかになった。一方、形成された氷結晶構造と観測された氷の緩和の関係は明らかになっていない。そのため、今後はX線回折や熱分析による相補的な評価を行う事により、氷結晶構造と緩和時間の関係や凍結濃縮による濃厚溶液相と氷の分布の関係など、部分的に凍結した水系の多彩な分子運動に関する詳細な理解が期待される。

謝辞

本稿執筆の機会を与えてくださった内田努先生 (北海道大学) にこの場をお借りして心より御礼申し上げます。また、本研究の一部は科研費 (22540420, 16K05522, 22K03559) によって行われました。

参考文献

- Auty, R. P. and Cole, R. H. (1952) Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.* **20**: 1309–1314.
- Bilgram, J. H. and Granicher, H. (1974) Defect equilibria and conduction mechanisms in ice. *Phys. Cond. Matter* **18**: 275–291.
- Bjerrum, N. (1952) Structure and properties of ice. *Science* **115**: 385–390.
- Buchner, R., Barthel, J., and Stauber, J. (1999) The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C. *J. Chem. Phys. Lett.* **306**: 57–63.
- Capaccioli, S., Ngai, K. L., and Shinyashiki, N. (2007) The Johari-Goldstein β -relaxation of water. *J. Phys. Chem. B* **111**(28): 8197–8209.
- Cervený, S., Alegria, A., and Colmenero, J. (2008) Universal features of water dynamics in solutions of hydrophilic polymers, biopolymers, and small glass-forming materials. *Phys. Rev. E* **77**, 031803.
- Fujii, M., Sasaki, K., Matsui, Y., Inoue, S., Kita, R., Shinyashiki, N., and Yagihara, S. (2020) Dynamics of uncrystallized water, ice, and hydrated polymer in partially crystallized poly(vinylpyrrolidone)-water mixtures. *J. Phys. Chem. B* **124**: 1521–1530.
- Fulcher, G. S. (1926) Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **8**: 339–355.
- Gough, S. R. and Davidson, D. W. (1970) Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperature. *J. Chem. Phys.* **52**: 5442–5449.
- Grzybowska, K., Grzybowski, A., Pawlus, S., Hensel-Bielowka, S., and Paluch, M. (2005) Dielectric relaxation processes in water mixtures of tripropylene glycol. *J. Chem. Phys.* **123**, 204506.
- Hussan, K. P. S., Inoue, S., Arai, Y., Sasaki, K., Kita, R., Ito, T., Yagihara, S., and Shinyashiki, N. (2025) The unique dynamics of water and polymer in polyethylene imine–water mixtures across the glass transition. *Polymer* **328**, 128447.
- Jin, Y., Cui, Y., and Yuwen, T. (2025) NMR methods for investigating functionally relevant biomolecular dynamics. *Magn. Reson. Lett.* **5**(4), 200195, <https://doi.org/10.1016/j.mrl.2025.200195>.
- Johari, G. P. and Jones, S. J. (1978) The orientation polarization in hexagonal ice parallel and perpendicular to the c-axis. *J. Glaciol.* **21**: 259–276.
- Johari, G. P. and Whalley, E. (1981) The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K. *J. Chem. Phys.* **75**: 1333–1340.
- Kawada, S. (1978) Dielectric Anisotropy in Ice Ih. *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**: 1881–1886.
- Khamzin, A. A. and Nigmatullin, R. R. (2017) Multiple-trapping model of dielectric relaxation of the ice I_h. *J. Chem. Phys.* **147**, 204502.
- Khamzin, A. A. and Nasybullin, A. I. (2018) Trap-controlled proton hopping: interpretation of low-temperature dielectric relaxation of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**: 23142–23150.
- Khamzin, A. A., Nasybullin, A. I. and Nikitin, A. S. (2021) Theoretical description of dielectric relaxation of ice with low concentration impurities. *Chem. Phys.* **541**, 111040.
- Knysh, A., Sokolov, P., and Nabiev, I. (2023) Dynamic light scattering analysis in biomedical research and applications of nanoparticles and polymers. *J. Biomed. Photonics Eng.* **9**(2), 20203.
- Kremer, F. and Schönhals, A. (2003) “Broadband Dielectric Spectroscopy”. *Springer*.
- Kulik, V. M. and Boiko, A. V. (2018) Physical principles of methods for measuring viscoelastic properties. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **59**: 874–885.
- Langel, W. (2023) Introduction to neutron scattering. *ChemTexts* **9**(12).
- Murthy, S. S. N. (2002) Slow relaxation in ice and ice clathrates and its connection to the low-temperature phase transition induced by dopants. *Phase Transitions* **75**: 487–506.
- Popov, I., Lunev, I., Khamzin, A., Greenbaum, A., Gusev, Y., and Feldman, Y. (2017) The low-temperature dynamic crossover in the dielectric relaxation of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**: 28610–28620.
- Popov, I., Puzenko, A., Khamzin, A., and Feldman, Y. (2015) The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**: 1489–1497.
- Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N., and Yagihara, S. (2014) Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **140**, 124506.
- Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N., and Yagihara, S. (2016a) Dielectric relaxation time of ice-Ih with different preparation. *J. Phys. Chem. B* **120**(16): 3950–3953.
- Sasaki, K., Matsui, Y., Miyara, M., Kita, R., Shinyashiki, N., Yagihara, S. (2016b) Glass transition and dynamics of the

- polymer and water in the poly(vinylpyrrolidone)–water mixtures studied by dielectric relaxation spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **120**(27): 6882–6889.
- Sasaki, K., Panagopoulou, A., Kita, R., Shinyashiki, N., Yagihara, S., Kyritsis, A. and Pissis, P. (2017) Dynamics of uncrystallized water, ice, and hydrated protein in partially crystallized gelatin–water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **121**: 265–272.
- Shinyashiki, N., Matsumura, Y., Miura, N., Yagihara, S., and Mashimo, S. (1994) Dielectric study of water structure in polymer solution. *J. Phys. Chem.* **98**: 13612–13615.
- Shinyashiki, N., Sudo, S., Yagihara, S., Spanoudaki, A., Kyritsis, A., and Pissis, P. (2007a) Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205113.
- Shinyashiki, N., Shimomura, M., Ushiyama, T., Miyagawa, T., and Yagihara, S. (2007b) Dynamics of water in partially crystallized polymer/water mixtures studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **111**(34), 10079–10087.
- Shinyashiki, N., Yamamoto, W., Yokoyama, A., Yoshinari, T., Yagihara, S., Kita, R., Ngai, K. L., and Capaccioli, S. (2009) Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B* **113**(43): 14448–14456.
- Takatsuka, M., Arai, Y., Sasaki, K., Kita, R., Yagihara, S., Shinyashiki, N. (2024) Dielectric relaxations of polymer and primary and slow water in water mixtures of poly(vinyl methyl ether) as a polymer with low glass transition temperature. *Macromolecules* **57**(17): 8338–8350.
- Tammann, G. and Hesse, W. Z. (1926) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Anorg. Allgem. Chem.* **156**: 245–257.
- Tsukahara, T., Sasaki, K., Kita, R. and Shinyashiki, N. (2022) Dielectric relaxations of ice and uncrystallized water in partially crystallized bovine serum albumin–water mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**: 5803–5812.
- Vijayakumar, B., Takatsuka, M., Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N., Yagihara, S. and Rathnasabapathy, S. (2023) Dielectric relaxation of ice in a partially crystallized poly(N-isopropylacrylamide) microgel suspension compared to other partially crystallized polymer–water mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**: 22223–22231.
- Vogel, H. (1921) Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **22**: 645–646.
- Woodward, W. H. H. (2021) “Broadband dielectric spectroscopy: A modern analytical technique”. *ACS Publications* **1375**(1): 3–59.
- Wörz, O. and Cole, R. H. (1969) Dielectric Properties of Ice I. *J. Chem. Phys.* **51**: 1546–1551.
- Yamamoto, W., Sasaki, K., Kita, R., Yagihara, S., Shinyashiki, N. (2015) Dielectric study on temperature–concentration superposition of liquid to glass in fructose–water mixtures. *J. Mol. Liq.* **206**: 39–46.
- Yasuda, T., Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N. and Yagihara, S. (2017) Dielectric relaxation of ice in gelatin–water mixtures. *J. Phys. Chem. B* **121**(13): 2896–2901.